

MENU

SEARCH

INDEX

DETAIL

JAPANESE

1 / 1

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-340882

(43)Date of publication of application : 27.11.2002

(51)Int.Cl.

G01N 33/00  
 B01D 11/00  
 B01D 11/02  
 B01J 3/00  
 G01N 1/02  
 G01N 1/22  
 G01N 30/04  
 G01N 30/06  
 G01N 30/88  
 G01N 33/53  
 // B01D 39/14  
 B01D 39/16  
 B01D 39/20

(21)Application number : 2002-061769

(71)Applicant : OSAKA GAS CO LTD

(22)Date of filing : 07.03.2002

(72)Inventor : WADA YOSHIO  
 MATSUI HISAJI  
 YOSHIOKA MASAYOSHI

(30)Priority

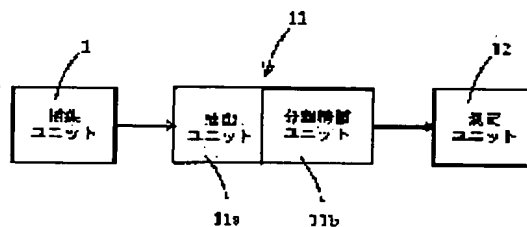
Priority number : 2001069270    Priority date : 12.03.2001    Priority country : JP

## (54) DEVICE AND METHOD FOR MEASURING DIOXINS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a device and a method for easily and efficiently determining quantity of dioxins with high precision in a short time as toxicity data.

SOLUTION: In a collection unit 1, a chlorine-containing compound or a bromine-containing compound including the dioxins in a gaseous form and a particle form is collected by means of a filter (a three-dimensional network structure molded body of fiber and an inorganic binder) 7. In a separation unit 11 constructed of an extraction unit 11a and a separation purification unit 11b, mixed chloride compounds and the dioxins are separated from the collected substances. In extraction, a Soxhlet extraction, a superheated steam extraction, an ultrasonic extraction, and a supercritical fluid extraction are available, and in separation and purification, high-performance liquid chromatography or a supercritical fluid chromatography can be used. In a measurement unit 12, activity of the separated component is measured by a bioassay method (enzyme immunoassay method using an immobilized antibody and an enzyme-labeled antibody).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
 examiner's decision of rejection or application]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-340882  
(P2002-340882A)

(43) 公開日 平成14年11月27日 (2002. 11. 27)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
G 0 1 N 33/00		G 0 1 N 33/00	C 2 G 0 5 2
			D 4 D 0 1 9
B 0 1 D 11/00		B 0 1 D 11/00	4 D 0 5 6
11/02		11/02	Z
B 0 1 J 3/00		B 0 1 J 3/00	A

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-61769 (P2002-61769)

(22) 出願日 平成14年3月7日 (2002. 3. 7)

(31) 優先権主張番号 特願2001-69270 (P2001-69270)

(32) 優先日 平成13年3月12日 (2001. 3. 12)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000284  
大阪瓦斯株式会社  
大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(72) 発明者 和田 芳雄  
大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪  
瓦斯株式会社内

(72) 発明者 松井 久次  
大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪  
瓦斯株式会社内

(74) 代理人 100090686  
弁理士 鎌田 充生

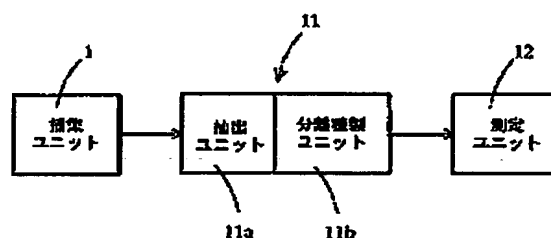
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ダイオキシン類の測定装置及び測定方法

## (57) 【要約】

【課題】 短時間内に簡便かつ効率よくダイオキシン類を高い精度で毒性データとして定量化できる装置及び方法を提供する。

【解決手段】 収集ユニット1において、フィルタ（繊維と無機質結合剤との三次元網目構造の成形体）7で、ガス態及び粒子態のダイオキシン類を含む塩素含有化合物又は臭素含有化合物を収集し、抽出ユニット11a及び分離精製ユニット11bとで構成された分離ユニット11において、収集物から共結塩素化合物とダイオキシン類とを分離する。抽出には、ソックスレー抽出、過熱水蒸気抽出、超音波抽出又は超臨界流体抽出が利用でき、分離精製には、高速液体クロマトグラフィ又は超臨界流体クロマトグラフィが利用できる。測定ユニット12では、分離成分の活性をバイオアッセイ法（固相化抗体と酵素標識抗体とを利用した酵素免疫法）により測定する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ダイオキシン類を含む塩素又は臭素含有化合物をフィルタで捕集するためのユニットと、この捕集ユニットで捕集された捕集物からダイオキシン類を分離するためのユニットと、分離ユニットで分離された成分の活性をバイオアッセイ法により測定するためのユニットとを備えているダイオキシン類の測定装置。

【請求項2】 捕集ユニットが、ガス態及び粒子態のダイオキシン類を捕集するフィルタを備えている請求項1記載の測定装置。

【請求項3】 フィルタが、繊維と無機質結合剤とで構成された三次元網目構造の成形体で構成されている請求項1記載の測定装置。

【請求項4】 分離ユニットが、捕集物からダイオキシン類を抽出するための抽出ユニットと、この抽出ユニットで抽出された成分からダイオキシン類を分離精製するための分離精製ユニットとで構成されている請求項1記載の測定装置。

【請求項5】 抽出ユニットが、ソックスレー抽出、過熱水蒸気抽出、超音波抽出又は超臨界流体抽出を利用したユニットである請求項4記載の測定装置。

【請求項6】 分離精製ユニットが、高速液体クロマトグラフィー又は超臨界液体クロマトグラフィーで構成されている請求項4記載の測定装置。

【請求項7】 バイオアッセイ法による測定ユニットが、酵素免疫反応を利用したユニットである請求項1記載の測定装置。

【請求項8】 バイオアッセイ法による測定ユニットが、ダイオキシン類が結合可能な固相化抗体と、ダイオキシン類に結合可能な酵素標識抗体とを利用したユニットである請求項1記載の測定装置。

【請求項9】 ダイオキシン類を含む塩素又は臭素含有化合物をフィルタで捕集し、このフィルタからダイオキシン類を分離し、分離された成分の活性をバイオアッセイ法により毒性データとして測定するダイオキシン類の測定方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ダイオキシン類を簡便かつ迅速に定置するために有用な測定装置及び測定方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 産業廃棄物や一般家庭ゴミなどの廃棄物を焼却処理した排ガス中には、種々の塩素含有化合物、例えば、ダイオキシン類（ポリ塩化ジベンゾ・パラ・ダイオキシン類（PCDDs）、ポリ塩化ジベンゾフラン類（PCDFs）などの総称物質）、ポリクロロビフェニル類（コプラナーPCBなど）、クロロフェノール類、クロロベンゼン類などが含まれている。ダイオキシン類のうちテトラクロロジベンゾダイオキシン（TC

DDs）、ポリクロロビフェニル類のうちコプラナーPCBは生体に対して重大な影響をもたらす毒性物質であり、クロロフェノール類、クロロベンゼン類などの塩素含有化合物はダイオキシン類に比べて毒性が低いものの、焼却炉内の反応でダイオキシン類を生成するダイオキシン前駆体であることが知られている。

【0003】ダイオキシン類による汚染の程度を客観的に把握したり、焼却炉から生成するダイオキシン類を定量的に測定するため、日本工業規格JIS K 0311:1999には、排ガス中のダイオキシン類の測定方法が規定されている。この方法は次のように行われる。

【0004】まず、ダイオキシン類のサンプリングでは、フィルタにより排ガスから固形物を除去し、吸収液として水を収容した複数の捕集ビン（インビンジャー）に被測定ガスを通して液体成分を捕集し、ダイオキシン類を吸着する吸着剤（XAD-2樹脂）で吸着処理し、吸着処理した被測定ガスを、ジエチレングリコールを収容した捕集ビンに通じ、被測定ガスの積算流量を測定している。なお、前記捕集ビンはいずれも冷却槽で冷却されている。

【0005】また、捕集された成分からダイオキシン類の分離には、フィルタを塩酸で処理してろ過する操作、水を収容した捕集ビンの洗液をろ過する操作、これらのろ過による残渣と前記吸着剤とからトルエンを用いてソックスレー抽出する操作、前記ろ過によるろ液や、ジエチレングリコールを収容した捕集ビン、洗淨液などからジクロロメタンを用いて振とう抽出する操作、これらの抽出操作で得られた有機溶媒層を濃縮している。これらの操作は、各種容器や被測定ガスの流路に付着した成分についても行われる。さらに、濃縮液から粗抽出液を分離して、内部標準を添加して濃縮し、ヘキサンに転溶し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー、アルミナカラムクロマトグラフィーでダイオキシン類をポリ塩化ビフェニル類（PCB類）から分離又は分画して濃縮し、内部標準を添加してダイオキシン類をさらに濃縮している。

【0006】さらに、各種容器や被測定ガスの流路に付着した成分も上記の操作によりさらに、ダイオキシン類の定量では、ガスクロマトグラフ・質量分析計（GC/MS）を利用し、ダイオキシン類の多種類の異性体について、内部標準試料のピークと測定ピークとを対比させてダイオキシン類の含有量を測定している。

【0007】しかし、このような方法では、試料のサンプリングが複雑であり、かつ厳密に行う必要があるとともに、ダイオキシン類の分離又は分画のために多数の工程を経るため、微量のダイオキシン類を高い精度で測定するためには、厳密な工程管理が必要である。また、ダイオキシン類のサンプリングから分離又は分画までに至る操作には、高度な経験的な技術も必要である。さら

に、ガスクロマトグラフ・質量分析計（GC/MS）では、ダイオキシン類ではない成分（非毒性異性体）であっても内部標準試料のピークと測定ピークとが一致すれば、ダイオキシン類として判断されるため、ダイオキシン類と非毒性異性体とを分離できない。

【0008】さらに、試料のサンプリングからガスクロマトグラフ・質量分析計（GC/MS）による分析までの間に数多くの工程が介在するため、ダイオキシン類の定量にかなりの日数（例えば、30日～2ヶ月）を必要とする。そのため、検出時間が短い（例えば、1日～1週間程度の）小型又は小規模焼却炉では、ダイオキシン類を日常的にモニターしたり、焼却条件などを管理することが困難である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、ダイオキシン類を短時間内に簡便かつ効率よく定量できる測定装置及び測定方法を提供することにある。

【0010】本発明の他の目的は、複雑な操作を必要とせず、ダイオキシン類を毒性データとして客観的に評価するのに有用な測定装置及び測定方法を提供することにある。

【0011】本発明のさらに他の目的は、ダイオキシン類を高い精度で定量できる測定装置及び測定方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を達成するため鋭意検討した結果、ガス塵及び粒子塵のダイオキシン類を捕集できるフィルタと、このフィルタで捕集された捕集物からダイオキシン類を分離するクロマトグラフィと、ダイオキシン類を含む分離成分の活性を測定するバイオアッセイとを組み合わせると、分離成分が非毒性異性体などで汚染されていても、簡便かつ短時間内にダイオキシン類を定量できることを見だし、本発明を完成した。

【0013】すなわち、本発明の測定装置は、ダイオキシン類を含む塩素又は臭素含有化合物をフィルタで捕集するためのユニットと、この捕集ユニットで捕集された捕集物からダイオキシン類を分離するためのユニットと、分離ユニットで分離された成分の活性をバイオアッセイ法により測定するためのユニットとを備えている。分離ユニットで分離された成分の活性はイムノアッセイ法により測定してもよい。この装置において、捕集ユニットは、通常、ガス塵及び粒子塵のダイオキシン類を捕集するフィルタ（例えば、微細と無機質結合剤とで構成された三次元網目構造の成形体で構成されたフィルタ）を備えている。前記分離ユニットは、単一のユニットであってもよく、捕集物からダイオキシン類を抽出するための抽出ユニット（例えば、ソックスレー抽出、過熱水蒸気抽出、超音波抽出又は超臨界流体抽出を利用したユニットなど）と、この抽出ユニットで抽出された成分か

らダイオキシン類を分離精製するための分離精製ユニット（例えば、高速液体クロマトグラフィ又は超臨界流体クロマトグラフィなど）とで構成してもよい。さらに、イムノアッセイ法などのバイオアッセイ法による測定ユニットは、通常、酵素免疫反応、例えば、標識酵素又は酵素標識抗体を用いる固相法、特に、ダイオキシン類が結合可能な固相化抗体と、ダイオキシン類に結合可能な酵素標識抗体とを利用したユニット（酵素標識抗体による発色濃度を利用したユニット）である。

【0014】本発明は、ダイオキシン類を含む塩素又は臭素含有化合物をフィルタで捕集し、このフィルタからダイオキシン類を分離し、分離された成分の活性をバイオアッセイ法により毒性データとして測定するダイオキシン類の測定方法も含む。

【0015】本明細書において、塩素化されたダイオキシン類に限らず臭素化ダイオキシン類もダイオキシン類と総称する場合がある。また、塩素含有化合物と臭素含有化合物とを単に「塩素含有化合物」という場合がある。

【0016】

【発明の実施の形態】以下に、必要により添付図面を参照しつつ本発明を詳細に説明する。図1は本発明の装置の捕集ユニットを説明するためのフロー図であり、図2は本発明の装置及び方法を説明するための工程図である。

【0017】本発明の装置は、被測定流体（焼却炉から生成する被測定ガスなど）からダイオキシン類を含む塩素又は臭素含有化合物を捕集するための捕集ユニット（又はサンプリングユニット）1と、捕集物からダイオキシン類を分離又は分画するための分離ユニット11と、分離されたダイオキシン類を含む試料からダイオキシン類を定量するための測定ユニット12とで構成されている。また、前記分離ユニット11は、捕集物からダイオキシン類を抽出するための抽出ユニット11aと、この抽出ユニットで抽出された成分からダイオキシン類を分離精製するための分離精製ユニット11bとで構成されている。

【0018】【捕集ユニット】前記捕集ユニット1は、被測定流体（焼却炉からの排ガスなど）が流通可能な管路（ガラス、例えば、ホウケイ酸ガラス、石英ガラスなど）2と、この管路の途中部に着脱可能に取り付けられた採取ユニット4と、この採取ユニットの下流側の管路に取り付けられ、流体を吸引するための吸引ユニット（特に等速で吸引可能なポンプ）8と、この吸引ユニットによる流体の流量を積算するための流量計9とを備えている。

【0019】前記採取ユニット4は、装置体5の蝶番などにより管路2に対して着脱可能なホルダ6を備えており、このホルダ内には、一端が開口し、かつ開口部を上流側（流入側）に向けて配設された円筒状フィルタ7が

10

20

30

40

50

保持されている。なお、上記例では、管路2内でダイオキシン類が生成するのを防止するため、採取ユニット4の上流側で被測定流体の温度を120℃以下に冷却するための冷却ユニット3を設けている。この冷却ユニットは必ずしも必要ではない。

【0020】前記捕集ユニット1において、ダイオキシン類を含む塩素含有化合物又は臭素含有化合物を捕集するためのフィルタ7は、流体通過性を有する三次元網目構造の成形体で構成されている。前記フィルタの形態は、シート状、角錠状、円錠状などであってもよいが、被測定流体を流入させるため一方の端部が開口し、流入した被測定流体中の塩素含有化合物又は臭素含有化合物を効率よく捕集するため、他方の端部が閉塞した筒状体（特に円筒状体）であるのが好ましい。この成形体は、繊維と、この繊維を結合させて無定形網目構造を形成するための結合剤（特に無機質結合剤）とを含んでいる。

【0021】前記繊維は、ダイオキシン類およびその前駆体、ポリクロロビフェニル類などの塩素含有化合物（塩素化有機化合物）又は臭素含有化合物に対して実質的に不活性な（反応しない）繊維であり、例えば、繊維状活性炭（ピッチ系繊維状活性炭など）、炭素繊維（ピッチ系炭素繊維など）、ガラス繊維、アルミナ繊維（活性アルミナ繊維など）、シリカ繊維などの無機繊維、フッ素樹脂繊維（ポリテトラフルオロエチレン繊維など）などの有機繊維などが例示できる。これらの繊維は単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。これらの繊維の繊維径及び比表面積は特に制限されず、平均繊維径は、例えば、1～50μm、好ましくは1～30μm、さらに好ましくは1～20μm程度であってもよい。繊維のアスペクト比（長さ／直径）は、流体の通過に伴って圧力損失が過度に増加しない範囲であればよく、例えば、10000以下（例えば、1000～10000程度）、好ましくは1500～5000程度であってもよい。

【0022】前記結合剤は、有機質結合剤（セルロース誘導体などの塩素原子などのハロゲン原子を含まない非芳香族樹脂など）であってもよいが、無機質結合剤であるのが好ましい。無機質結合剤は、繊維群又は繊維集合体を所定形状に保持可能なバインダーとして機能し、かつダイオキシン類などの塩素含有化合物（塩素化有機化合物）又は臭素含有化合物に対して実質的に不活性であればよい。このような無機質結合剤としては、例えば、アルミナ（活性アルミナなど）、ゼオライト（合成ゼオライトなど）、二酸化ケイ素（シリカ）、酸性白土、アバタイトなどが例示できる。これらの結合剤は単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。結合剤の形態は特に制限されず、例えば、粒子状、繊維状の形態であってもよい。

【0023】結合剤（特に無機質結合剤）は、タール吸着性を有するのが好ましい。このような結合剤を用いる

と、タール中に含まれたダイオキシン類などの塩素又は臭素含有化合物をも有効かつ確実に捕集できる。このような結合剤としては、タール吸着性無機質結合剤、例えば、アルミナ（特に活性アルミナ）、ゼオライト及び二酸化ケイ素などが例示できる。

【0024】前記繊維と結合剤との割合は、例えば、前者／後者＝10／90～90／10（重量比）、好ましくは20／80～80／20（重量比）、さらに好ましくは30／70～70／30（重量比）程度の範囲から適当に選択できる。

【0025】前記繊維と結合剤とで構成された成形体の嵩密度は、ダイオキシン類などの塩素含有化合物又は臭素含有化合物の捕集性、圧力損失の増加及び後続する分離工程での分離効率を損なわない範囲で選択でき、例えば、0.1～1g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.2～0.8g/cm<sup>3</sup>、さらに好ましくは0.3～0.7g/cm<sup>3</sup>程度である。なお、成形体の嵩密度は、繊維と結合剤との割合などにより調整できる。

【0026】具体的な成形体としては、繊維としての活性アルミナ繊維と、無機質結合剤としての粒子状の活性アルミナとで構成され、かつ嵩密度が0.3～0.7g/cm<sup>3</sup>（例えば、0.4～0.6g/cm<sup>3</sup>）程度の成形体が例示できる。なお、前記フィルタのサイズは、例えば、長さ50～150mm、開口部側の外径12～35mm、閉鎖端部側の外径10～30mm、厚み1～10mm程度であってもよい。

【0027】このような成形体で形成されたフィルタは、例えば、前記繊維と結合剤とを含む分散液を、慣用の方法、例えば、湿式成型成形法などにより一端が開いた円筒状に成形し、得られた予備成形体を熱処理（例えば焼結）することにより得ることができる。熱処理又は焼結温度は、繊維及び結合剤の種類に応じて選択でき、例えば、繊維及び結合剤のうち少なくとも一方の成分としてアルミナを用いる場合、アルミナを活性化できる温度、例えば、150～170℃程度であってもよい。

【0028】このようにして得られた成形体は、さらに、結合剤を含む分散液中に浸漬し、乾燥処理（例えば、150～700℃程度の温度での加熱処理）することにより、結合剤の含有量を調整又は増加させてもよい。結合剤の含有量が高くなると、未燃焼の炭化水素類や一酸化炭素などを多く含む被測定流体（ガス）であっても、塩素含有化合物又は臭素含有化合物を効率的に捕集できる。

【0029】なお、未燃焼の炭化水素類や一酸化炭素などの炭素化合物を多く含む被測定ガスでは、炭素化合物に由来するタールが生成しやすい。特に、一般的なフィルタを用いると、被測定ガス中の一酸化炭素濃度が150ppm以上では、タール成分がフィルタを通過し易くなる。しかし、前記繊維とタール吸着性を有する結合剤とを組み合わせた成形体では、被測定ガス中の一酸化炭

素濃度が高濃度（例えば、500ppmを超える濃度）であっても、タール成分を有効に捕集できる。

【0030】好ましいフィルタは、ガス塵及び粒子塵のダイオキシン類を同時に又は一段で捕集できるフィルタであり、このようなフィルタを用いると、試料のサンプリング効率を大幅に向上でき、装置をシンプルでコンパクト化できる。このようなフィルタは、前記のように、繊維と結合剤（特に無機質結合剤）とで構成された三次元網目構造（又は無定形三次元網目構造）を有している。

【0031】被測定流体は、通常、等速吸引され、被測定流体（排ガスなどの被測定ガス）中のダイオキシン類をフィルタ（円筒濾紙など）で捕集している。被測定流体（被測定ガス）の温度は、特に制限されないが、焼却炉からの被測定ガスの温度は、通常、120℃以下（例えば、10～100℃、好ましくは20～80℃程度）である。

【0032】なお、被測定ガス中のダスト量が多い場合には、予め固形分を捕集するためのフィルタを上流側（例えば、採取ユニットの上流側）に設けてもよい。また、被測定ガス中の水分が多い場合には、予めドレンビンなどの水分除去ユニットをフィルタの上流側に設けてもよい。

【0033】なお、前記ガス塵及び粒子塵ダイオキシン類を捕集可能なフィルタを用いると、試料の採取量を、イムノアッセイなどのバイオアッセイに適したダイオキシン類の濃度に依りて、サンプリング時間を調整するという簡単な操作でコントロールできる。

【0034】【分離ユニット】捕集ユニット1で捕集された捕集物からダイオキシン類を分離するため、分離ユニット11では、抽出ユニット11aにおいて捕集物からダイオキシン類を抽出操作により抽出し、分析精度を損なう成分（ポリクロロビフェニル類などの塩素含有化合物など）と分離してダイオキシン類を分離精製するため、分離精製ユニット11bにおいて抽出成分からダイオキシン類を分離精製している。

【0035】抽出ユニット11aでは、種々の抽出操作が利用できるが、ソックスレー抽出などの高速溶媒抽出、過熱水蒸気による抽出、抽出溶媒の存在下、超音波を照射しながら抽出する超音波抽出、超臨界流体を抽出溶剤として用いた超臨界流体抽出（Supercritical Fluid Extraction）などが好ましい。このような抽出を利用すると、短時間内で効率よくダイオキシン類を抽出溶媒に抽出でき、大幅な時間短縮が可能である。また、過熱水蒸気抽出では、過熱水蒸気の活性を利用して選択的な抽出が可能である。さらに、超臨界流体抽出を利用すると、有機溶媒を用いることなく少量の流体でダイオキシン類をさらに効率よく短時間（例えば、5分～2時間、特に10分～1時間）内に抽出できる。

【0036】なお、前記捕集ユニット1でダイオキシ

ン類を捕集したフィルタ7を分離ユニット11に装着し、ソックスレー抽出や超臨界流体抽出を利用すると、自動的にダイオキシン類の抽出操作を行うことができる。

【0037】上記ダイオキシン類の抽出には、過熱水蒸気、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレンなど）、脂環族炭化水素類（シクロヘキサンなど）、ハロゲン化炭化水素類（ジクロロメタン、ジクロロエタンなど）などが利用できる。

【0038】また、超臨界抽出では、種々の超臨界流体（例えば、フッ素含有溶媒、一酸化窒素、二酸化炭素など）が利用できる。これらの超臨界流体には、モディファイヤー、例えば、メタノールなどのアルコール類、トリフルオロ酢酸、硫酸などのプロトン酸やフッ化ホウ素などのルイス酸、トリメチルシリル化剤、イオン形成剤などを添加してもよい。これらのモディファイヤーも単独で又は二種以上組み合わせ使用できる。

【0039】抽出溶媒の使用量は、適当に選択でき、例えば、フィルタ重量5～20gのフィルタに対して、溶媒抽出法では、50～750ml（例えば、100～500ml）程度の範囲から適当に選択でき、超臨界流体抽出では、3～100ml（例えば、3～50ml）程度であってもよい。抽出温度は、適当に選択でき、例えば、溶媒抽出では室温～溶媒の沸点温度の範囲から選択でき、超臨界流体抽出では室温～200℃程度で行うことができる。なお、超音波抽出では、例えば、周波数20kHz～5MHz程度であってもよい。

【0040】分離精製ユニット11bでは、種々のカラムクロマトグラフィなどが利用できるが、抽出ユニット11aからの抽出成分から、共結晶化合物とダイオキシン類とを分離し、精製するためには、高速液体クロマトグラフィ（HPLC）、超臨界流体クロマトグラフィ（Supercritical Fluid Chromatography）を利用するのが有利である。高速液体クロマトグラフィには、種々の移動相（展開溶媒）、例えば、芳香族炭化水素類（トルエン、キシレンなど）、脂環族炭化水素類（シクロヘキサンなど）、ハロゲン化炭化水素類（ジクロロメタン、ジクロロエタンなど）などが利用でき、超臨界流体クロマトグラフィには、前記超臨界流体（二酸化炭素など）を移動相として利用できる。

【0041】このようなクロマトグラフィを利用すると、分離精製だけでなく濃縮も行うことができるため、イムノアッセイ法などのバイオアッセイ法による分析に有利である。さらに、精製時間を短縮できるとともに自動化も可能であり、迅速化及び簡略化が可能である。なお、一端が開口した筒状又は円筒状の前記フィルタを用いると、フィルタの開口部から溶媒又は流体を流入させ、フィルタ内を通過させてダイオキシン類を抽出でき、抽出装置への装着性や抽出効率などを高めることができる。

【0042】【測定ユニット】測定ユニット12では、

分離ユニット11で分離された成分(試料)の活性をイムノアッセイ法などのバイオアッセイ法により定量分析する。バイオアッセイ(免疫測定法)の短所は特に制限されず、液相中の抗原抗体複合体を測定する液相法であってもよいが、通常、担体(固体)に結合した抗体を利用する固相法が有利である。抗体を固定化するための担体(不溶性担体)は、プレート、スティック、反応容器壁(例えば、試験管)、ラテックス粒子(例えば、ポリスチレン粒子など)などであってもよい。なお、バイオアッセイにおいては、適当な溶媒、例えば、水、ジメチルスルホキシド(DMSO)などを用いて測定試料を調製できる。

【0043】固相法では、抗体が結合した固体粒子が抗原を介して凝集する凝集反応を利用し、凝集の程度を目視又は濁度計などで測定する凝集法であってもよいが、被測定物質に対して結合可能であり、かつ標識を結合させた抗体(標識抗体又は標識酵素)を利用した標識法が好ましい。また、標識法では、ラジオイムノアッセイよりも酵素免疫法(ELISA, enzyme-linked immunosorbent assay)が有利である。標識としては、例えば、放射性同位元素(ラジオアイソトープ)、蛍光標識剤(フロロセシンイソチオシアネートなど)、化学発光性標識剤(N-メチルアクリジニウムエステル誘導体、イソルミノール誘導体など)、酵素(ペルオキシダーゼなど)などが利用できる。

【0044】好ましいバイオアッセイは、固相法において、ダイオキシン類が結合可能な固相化抗体と、ダイオキシン類に結合可能な酵素標識抗体とを組み合わせる利用する酵素免疫法である。代表的な固相法としては、サンドイッチ法が例示できる。この方法では、抗体(固定化抗体又は固相化抗体)に試料(ダイオキシン類を抗原として含む試料)を添加し、抗原抗体反応により固定化抗体に抗原を結合させた後、洗浄などにより遊離の抗原を除去する。次いで、前記抗原に結合可能な酵素標識抗体(酵素を標識した二次抗体)を添加して抗原抗体反応を行わせた後、洗浄などにより遊離の酵素標識抗体を除去し、基質を添加して酵素反応を行わせ、二次抗体に結合した酵素基に基づいて発色させ、発色濃度により抗原の濃度を測定する。

【0045】この方法において、抗体を内壁に固定化した試験管に、ダイオキシン類を含む試験液と標識酵素とを添加して抗体に対して競争結合させ、未反応物を洗浄(水又は洗浄液での洗浄)などにより除去し、標識酵素と反応する試薬(基質試薬及び発色試薬)を加え、所定時間放置して発色させ、停止液を添加して、発色濃度を光電比色計などで測定し、対照との差からダイオキシン類の濃度を測定することができる。なお、ダイオキシン類の濃度は、予め作成した検量線に基づいて求めることができる。

【0046】このようなバイオアッセイ法を利用する

と、ダイオキシン類を含む試料全体の活性を毒性データとして評価できる。そのため、試料がダイオキシン類と非毒性異性体とを含んでいても、ダイオキシン類の量を、実用的な毒性値(毒性データ)として評価でき、毒性データとして定量化できる。さらに、バイオアッセイ法を利用するため、低濃度(例えば、1 pg程度)であってもダイオキシン類を高い精度で測定できる。

【0047】本発明では、ダイオキシン類を含む塩素含有化合物又は臭素含有化合物をフィルタで捕集する工程又はユニット(捕集ユニット)と、このフィルタからダイオキシン類を分離する工程又はユニット(分離ユニット)と、分離された成分の活性をバイオアッセイ法により測定する工程(又は測定ユニット)とを組み合わせるため、安価にしかも短時間、例えば、1週間以内(特に3日程度)にダイオキシン類を定量できる。特に、ダイオキシン類を含む分離成分の活性をバイオアッセイ法により測定するため、ダイオキシン類と、このダイオキシン類に対して分離が困難である非毒性異性体(共生成成分)とが共存していても、ダイオキシン類を含む成分を、実用的な毒性データとして定量化できる。そのため、本発明は、ダイオキシン類の生成や存在が問題視される種々の用途に利用できる。

【0048】なお、前記分離工程又は分離ユニットは、抽出ユニットと分離精製ユニットとで構成する必要はなく、単一の工程又はユニットで構成してもよい。例えば、抽出と分離精製とを組み合わせる1つの工程又はユニットで連続的又は自動的に行ってもよい。また、捕集工程で得られたフィルタを分離ユニットに装着する工程、分離ユニットによる分離工程、および測定ユニットによる測定工程は、必要によりロボットを利用して、連続的又は自動的に行ってもよい。前記分離工程で分離された成分は、必要により濃縮して測定工程に供してもよい。

【0049】本発明は、種々の流体(飲料水、工場廃液などの液体)に適用できるが、好ましくは燃焼炉や焼却炉などから生成する排ガス中のダイオキシン類を測定するのに有用である。

【0050】

【発明の効果】本発明では、被測定流体から試料を捕集する工程と、捕集物からダイオキシン類を分離する工程と、分離成分の毒性を測定する工程とを組み合わせるため、ダイオキシン類を短時間内に簡便かつ効率よく定量できる。また、複雑な操作を必要とせず、ダイオキシン類を毒性データとして客観的に評価できる。さらに、バイオアッセイ法を利用するため、非毒性異性体などが混在していても、ダイオキシン類を高い精度で定量できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の装置の捕集ユニットを説明するためのフロー図である。

【図2】図2は本発明の装置及び方法を説明するための工程図である。

【符号の説明】

1…信集ユニット

2…管路

4…採取ユニット

\* 6…ホルダ

7…円筒状フィルタ

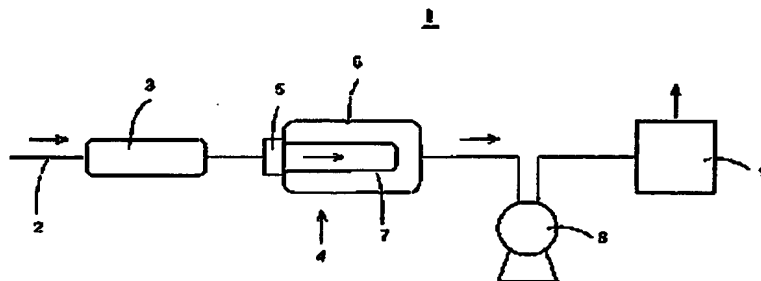
11…分離ユニット

11a…抽出ユニット

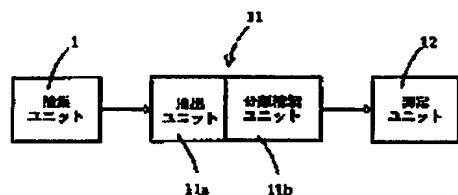
11b…分離精製ユニット

\* 12…測定ユニット

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

シーコード (参考)

G 0 1 N 1/02

G 0 1 N 1/02

D

1/22

1/22

D

30/04

30/04

A

30/06

30/06

Z

30/88

30/88

C

33/53

33/53

S

// B 0 1 D 39/14

B 0 1 D 39/14

M

39/16

39/16

A

39/20

39/20

B

C

(72)発明者 吉岡 将喜

大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪

瓦斯株式会社内



F ターム(参考) 2G052 AA02 AB22 AC25 AD03 AD26  
AD46 BA03 BA22 CA02 CA12  
EA03 EA08 EB13 ED03 GA30  
HA15 JA03 JA07 JA09  
4D019 AA01 BA03 BA04 BA05 BA13  
BA16 BB03 BB07 BC05 DA02  
4D056 AB19 BA13 BA16 BA20 CA01  
CA17 CA21 CA23 CA26 CA40